



PATENT  
4710-0104P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Shunji AOKI Conf.: Unknown  
Appl. No.: 10/721,276 Group: Unknown  
Filed: November 26, 2003 Examiner: UNKNOWN  
For: SILICONE ADHESIVE COMPOSITION AND AN  
ADHESIVE TAPE THEREOF

L E T T E R

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

February 26, 2004

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-344919	November 28, 2002

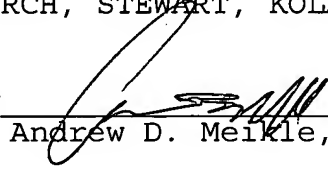
A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By

  
Andrew D. Meikle, #32,868

ADM:gmh  
4710-0104P

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

Attachment(s)

(Rev. 02/12/2004)



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

Shunji AOKI  
10/721, 276  
4710-0104P  
Nov. 26, 2003  
Birch, Stewart, Kolasch  
+ Birch, LLP  
703/205-8000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 1 月 2 8 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 4 4 9 1 9  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 2 - 3 4 4 9 1 9 ]

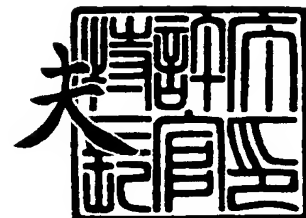
出 願 人  
Applicant(s): 信越化学工業株式会社



2 0 0 3 年 8 月 2 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 8 9 5 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 2002-0527

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 77/04  
C08G 77/12  
C08G 77/20  
C09J 7/02

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 青木 俊司

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代表者】 金川 千尋

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003528

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコン粘着剤組成物及び粘着テープ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリオルガノシロキサン 20～80重量部

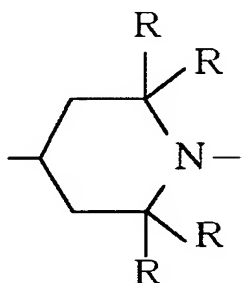
(B)  $R^1_3SiO_{0.5}$  単位および  $SiO_2$  単位を含有し、 $R^1_3SiO_{0.5}$  単位/ $SiO_2$  単位のマール比が0.6～1.7であるポリオルガノシロキサン (R<sup>1</sup>は炭素数1から10の1価炭化水素基。) 80～20重量部

量部

(C) 次式で示される構造を含有するヒンダードアミン化合物

(A)、(B) の合計100重量部に対して 0.01～1.0重量部

【化1】



(Rは炭素数1から6の1価炭化水素基。)

(D) 有機過酸化物硬化剤

(A)、(B) の合計100重量部に対して 0.1～5.0重量部を含有する過酸化物硬化型シリコン粘着剤組成物。

【請求項2】 ポリオルガノシロキサンがジフェニルシロキシ単位を1～35モル%含有するものである請求項1の過酸化物硬化型シリコン粘着剤組成物。

【請求項3】 (A') 1分子中に2個以上のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン 20～80重量部

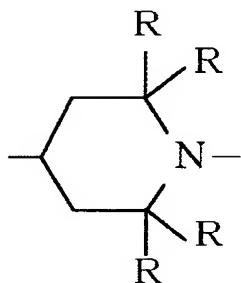
(B)  $R^1_3SiO_{0.5}$  単位および  $SiO_2$  単位を含有し、 $R^1_3SiO_{0.5}$  単位/ $SiO_2$  単位のマール比が0.6～1.7であるポリオルガノシロキサン (R<sup>1</sup>は炭素数1から10の1価炭化水素基。) 80～2

0 重量部

(C) 次式で示される構造を含有するヒンダードアミン化合物

(A')、(B) の合計 100 重量部に対して 0.01～1.0 重量部

【化 2】



(Rは炭素数1から6の1価炭化水素基。)

(E) SiH基を含有するポリオルガノシロキサン

(A') 成分中のアルケニル基に対する (C) 成分中の SiH 基のモル比が 0.5～2.0 となる量

(F) 制御剤

(A')、(B) の合計 100 重量部に対して 0～8.0 重量部

(G) 白金触媒

(A')、(B) 成分の合計に対し白金分として 1～5000 ppm を含有する付加反応型シリコーン粘着剤。

【請求項 4】 ポリオルガノシロキサンがジフェニルシロキシ単位を 1～35 モル%含有するものである請求項 3 の付加反応型シリコーン粘着剤組成物。

【請求項 5】 (H) 成分としてフェノール系酸化防止剤を、(A)、(B) の合計 100 重量部に対して 0.1～1.0 重量部を含有することを特徴とする請求項 3 記載のシリコーン粘着剤組成物。

【請求項 6】 プラスチックフィルムの少なくとも 1 面に請求項 1 又は 3 記載のシリコーン粘着剤組成物の硬化物層が積層されていることを特徴とする粘着テープ。

【発明の詳細な説明】

**【 0 0 0 1 】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、特にステンレス鋼などに粘着剤を貼りつけ、280℃の加熱エージングをおこなったのち、粘着剤を剥がしても糊残りしないシリコン粘着剤組成物及び粘着テープに関する。

**【 0 0 0 2 】****【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】**

シリコン粘着剤を使用した粘着テープや粘着ラベルは、シリコン粘着剤層が耐熱性、耐寒性、耐候性、電気絶縁性及び耐薬品性に優れることから、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、ウレタン系粘着剤、エポキシ系粘着剤では変質・劣化してしまうような厳しい環境下で使用されている。

**【 0 0 0 3 】**

たとえば部品製造時や加工の際に加熱処理を行う場合、全面もしくは部分的に保護したりマスキングや仮固定が必要になることがある。このような用途に用いられる粘着テープには250℃の加熱後でも剥離が可能となるシリコン粘着剤を用いたものが好適である。しかし、近年従来よりも高温での加熱処理が行われるようになり、シリコン粘着剤の耐熱性も向上させる必要が生じている。

**【 0 0 0 4 】**

一例をあげると、電子部品実装における鉛フリーハンダの実用化に伴い、電子部品を基板にハンダ付けするリフロー温度などが従来よりも高温となり、ピーク温度が280℃に達することもある。したがって、このような高温下においても粘着剤が剥がれてはならず、さらに処理が終了すれば被着対に移行したり残留することなく剥がせることが必要である。

**【 0 0 0 5 】**

従来のシリコン粘着剤を用いた粘着テープを金属部分に貼りつけたりマスキングし、150～250℃の高温の履歴を受けた場合粘着テープを剥がして除去するとき金属部分に粘着剤が残留したり、粘着テープの基材から粘着剤層が金属部分に移行してしまうことがあった。これを糊残りという。これはシリコン粘着剤が加熱によって酸化され劣化し、これに伴い粘着剤層の凝集力が低下し、粘

着剤層が破壊されたことによる。

#### 【0 0 0 6】

一方、半導体部品や銅製のリードフレーム積層部品の製造時に、シリコン粘着剤に酸化防止剤を含有させた粘着テープを用いることで、2 0 0℃程度、数時間の工程でも粘着剤の劣化が起こらなくなることが公知である。（特開 2 0 0 1 - 3 4 5 4 1 5）

#### 【0 0 0 7】

しかしながら上記のように酸化防止剤を添加したシリコン粘着剤に 2 8 0℃を超える高温の履歴を与えると、特にその金属が銅や銅合金、鉄などの金属であれば、粘着テープを剥がして除去するときに糊残りが発生することがある。

#### 【0 0 0 8】

本発明は、上記事情を改善したもので、金属、特にステンレス鋼などの被着体に貼りつけたりマスキングし、2 8 0℃の高温の履歴を受けた場合でも、糊残りを起こさず、きれいに剥離することが可能なシリコン粘着剤組成物および粘着テープを提供することを目的とする。

#### 【0 0 0 9】

##### 【特許文献 1】

特開 2 0 0 1 - 3 4 5 4 1 5 公報

##### 【特許文献 2】

特願 2 0 0 1 - 2 9 0 8 6 3 公報

##### 【特許文献 3】

特願 2 0 0 2 - 2 5 6 8 0 1 公報

#### 【0 0 1 0】

##### 【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、シリコン粘着剤組成物に対してヒンダードアミン化合物を添加することにより、金属、特にステンレス鋼などに粘着剤を貼りつけ、2 8 0℃の加熱エージングをおこなったのち、粘着剤を剥がしてもステンレス鋼に対して糊残りせず、きれいに剥離することが可能であるという効果を達成するものであることを知見し、本発明をなすに

至った。

本発明に用いられるシリコーン粘着剤組成物としては、有機過酸化物硬化型、付加反応硬化型等のいずれでもよい。

### 【0011】

従って、本発明の過酸化物硬化型シリコーン粘着剤組成物としては次のものが用いられる。

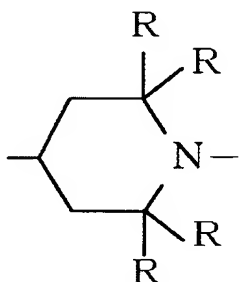
(A) ポリジオルガノシロキサン 20～80重量部

(B)  $R^1_3SiO_{0.5}$  単位および  $SiO_2$  単位を含有し、 $R^1_3SiO_{0.5}$  単位/ $SiO_2$  単位のマール比が 0.6～1.7 であるポリオルガノシロキサン (  $R^1$  は炭素数 1 から 10 の 1 価炭化水素基。 ) 80～20重量部

(C) 次式で示される構造を含有するヒンダードアミン化合物

(A)、(B) の合計 100 重量部に対して 0.01～1.0 重量部

### 【化 3】



(R は炭素数 1 から 6 の 1 価炭化水素基。)

(D) 有機過酸化物硬化剤

(A)、(B) の合計 100 重量部に対して 0.1～5.0 重量部

を含有する過酸化物硬化型シリコーン粘着剤組成物を提供する。また、本発明は、プラスチックフィルムの少なくとも 1 面に上記のシリコーン粘着剤組成物の硬化物層が積層されていることを特徴とする粘着テープを提供する。

### 【0012】

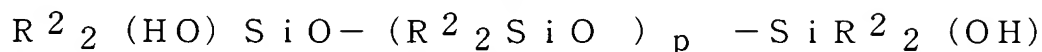
この場合、これらシリコーン粘着剤組成物及び粘着テープは、金属特にステン



レス鋼のマスキングテープ用として有効に用いられる。

### 【0013】

以下、更に詳述すると、(A) 成分はポリジオルガノシロキサンであり、下記式で示されるものであることが好ましい。



式中、 $R^2$ は同一または異種の炭素数1から10の炭化水素基で、耐熱性を向上させるためにはケイ素原子に結合する全有機基のうち0から35モル%、特に2から20モル%がフェニル基であるように選定される。さらに、全シロキサン単位のうち1から35モル%特に2から20モル%がジフェニルシロキサン単位であることが好ましい。 $p$ はこのポリジオルガノシロキサンの25℃における粘度を500 mPa・s以上とする数。

### 【0014】

ここで、 $R^2$ としては、炭素数1～10の一価炭化水素基が好ましく、例示すると、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基などであり、特にメチル基、フェニル基が好ましい。

### 【0015】

このポリジオルガノシロキサンの性状はオイル状、生ゴム状であればよい。(A) 成分の粘度は25℃において、オイル状のものであれば500 mPa・s以上。特に10、000 mPa・s以上が好ましい。500 mPa・s以下では硬化性が低下したり、凝集力(保持力)が低下するため不適である。また、生ゴム状のものであれば、30%の濃度となるようにトルエンで溶解したときの粘度が100、000 mPa・s以下が好ましい。100、000 mPa・sを越えると、組成物が高粘度となりすぎて製造時の攪拌が困難になる。さらに、(A) 成分は2種以上を併用してもよい。

### 【0016】

(B) 成分は $R^1_3SiO_{0.5}$ 単位( $R^1$ は炭素数1から10の1価炭化水素基。)および $SiO_2$ 単位を含有し、 $R^1_3SiO_{0.5}$ 単位/ $SiO_2$ 単位

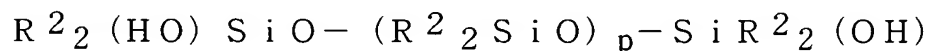
のモル比が0.6～1.7であるポリオルガノシロキサンである。 $R^1_3SiO_{0.5}$ 単位/ $SiO_2$ 単位のモル比が0.6未満では粘着力やタックが低下することがあり、1.7を越えると粘着力や保持力が低下することがある。 $R^1$ は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基があげられる。メチル基が好ましい。

#### 【0017】

(B)成分はOH基を含有していてもよく、OH基含有量は4.0重量%以下のものが好ましい。OH基が4.0重量%を超えるものは粘着剤の硬化性が低下する理由により好ましくない。また、本発明の特性を損なわない範囲で $R^1SiO_{1.5}$ 単位、 $R^1_2SiO$ 単位を(B)成分中に含有させることも可能である。なお、(B)成分は2種以上を併用してもよい。

#### 【0018】

(A)、(B)成分は単純に混合したものを使用してもよいし、(A)成分に次式のものを含む場合、



(pは上記したと同じである。)

#### 【0019】

(A)、(B)成分を縮合反応物として使用してもよい。縮合反応を行うには、トルエンなどの溶剤に溶解した(A)、(B)成分の混合物をアルカリ性触媒を用い、室温乃至還流下で反応させればよい。

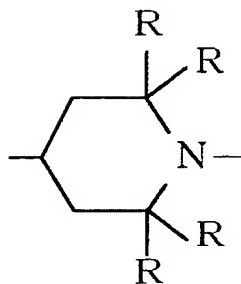
#### 【0020】

(A)、(B)成分の配合比は重量比として20/80～80/20、特に30/70～70/30とすることが好ましい。(A)成分のポリジオルガノシロキサンの配合比が20/80より低いと粘着力や保持力が低下し、80/20を越えると粘着力やタックが低下する。

#### 【0021】

(C)成分はヒンダードアミン化合物。特に分子中に下式の構造を有するものが好ましい。

## 【化 4】

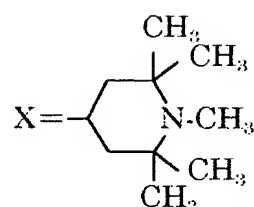
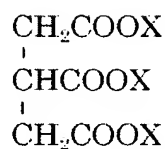
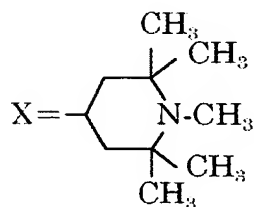
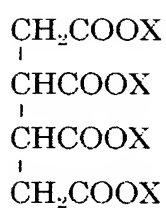
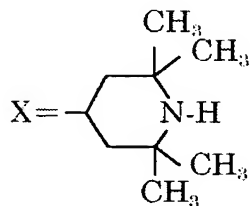
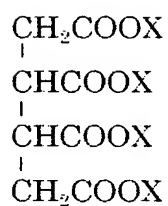
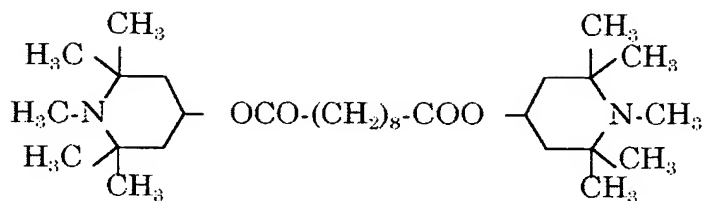
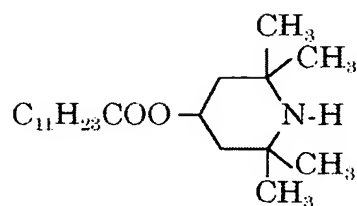
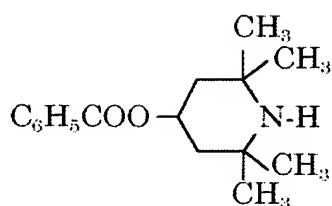


ここで、Rは炭素数1から6の1価炭化水素基であり、例示すると、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基などのアリール基などであり、特にメチル基が好ましい。

## 【0022】

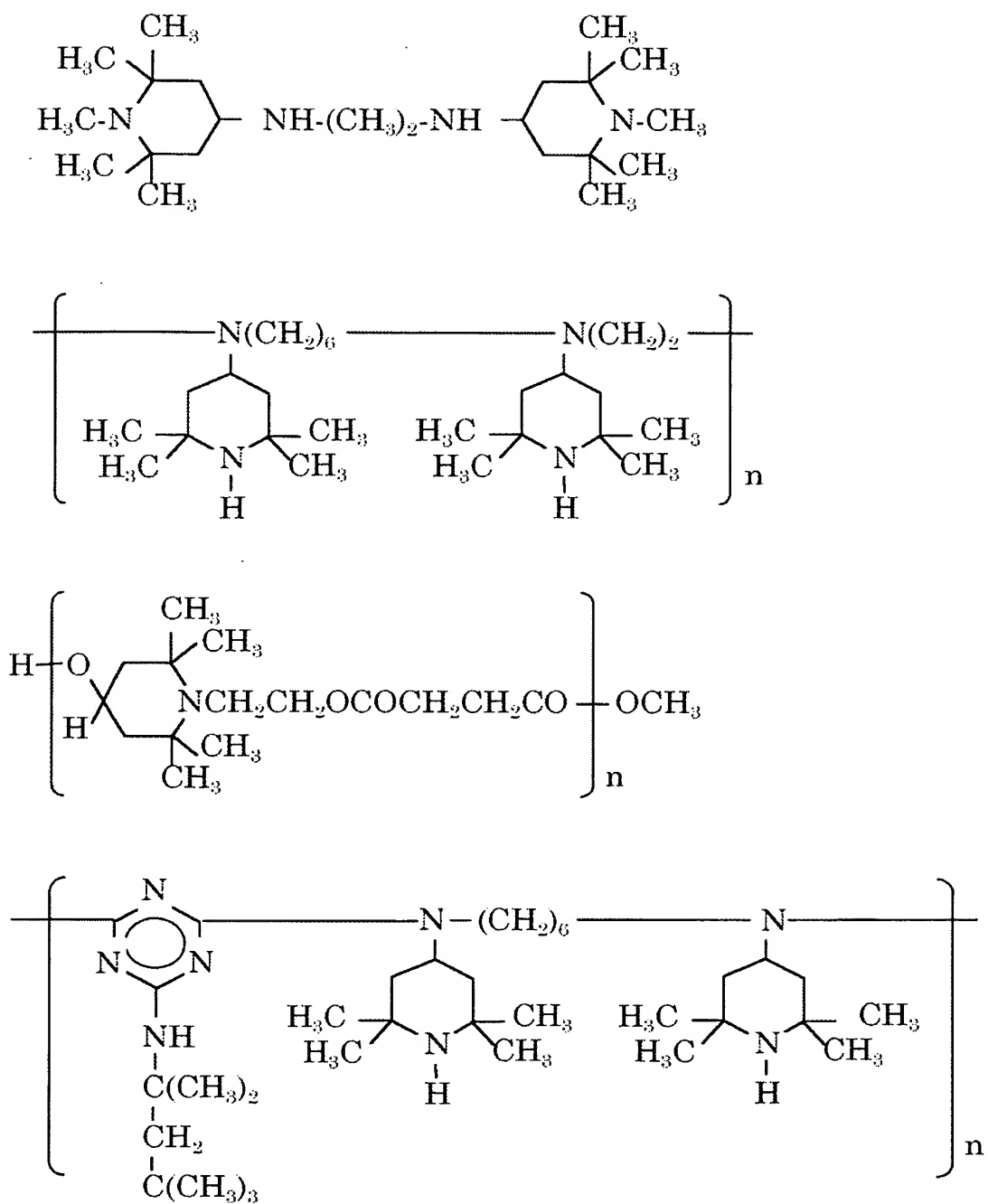
具体的には、

【化 5】



【 0 0 2 3 】

## 【化6】



## 【0024】

(C) 成分の配合量は成分 (A)、(B) の合計 100 重量部に対して 0.01 ~ 1 重量部の範囲であればよい。とくに 0.05 ~ 0.5 重量部が好ましい。0.01 重量部未満では耐熱性向上の効果がなく、1 重量部を越えると保持力が

低下することがある。(C)成分は2種以上を併用してもよい。

#### 【0025】

(D)成分は有機過酸化物硬化剤で、具体的にはジベンゾイルパーオキサイド、4、4'-ジメチルジベンゾイルパーオキサイド、3、3'-ジメチルジベンゾイルパーオキサイド、2、2'-ジメチルジベンゾイルパーオキサイド、2、2'、4、4'-テトラクロロジベンゾイルパーオキサイド、クミルパーオキサイド、などを例示できる。

#### 【0026】

(D)成分の配合量は成分(A)、(B)の合計100重量部に対して0.1～5重量部の範囲であればよい。とくに1～4重量部が好ましい。0.1重量部未満では硬化性や保持力が低下することがある。5重量部を越えると粘着剤層に着色が生じたり、保持力が低下することがある。(D)成分の形態は特に限定されない。(D)成分の単独、(D)成分を有機溶剤に希釈したもの、水に分散させたもの、シリコンオイルに分散させペースト状にしたもの、などがあげられる。(D)成分は2種以上を併用してもよい。

#### 【0027】

付加反応硬化型シリコン粘着剤組成物としては次のものが用いられる。

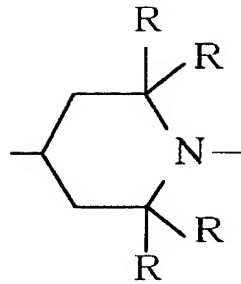
(A') 1分子中に2個以上のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン  
20～80重量部

(B)  $R^1_3SiO_{0.5}$ 単位および $SiO_2$ 単位を含有し、 $R^1_3SiO_{0.5}$ 単位/ $SiO_2$ 単位のマール比が0.6～1.7であるポリオルガノシロキサン  
( $R^1$ は炭素数1から10の1価炭化水素基。) 80～200重量部

(C) 次式で示される構造を含有するヒンダードアミン化合物

(A')、(B)の合計100重量部に対して 0.01～1.0重量部

## 【化7】



(Rは上記で示したと同じ基。)

(E) SiH基を含有するポリオルガノシロキサン

(A') 成分中のアルケニル基に対する (C) 成分中の SiH 基のモル比が 0.5 ~ 2.0 となる量

(F) 制御剤

(A')、(B) の合計 100 重量部に対して 0 ~ 8.0 重量部

(G) 白金触媒

(A')、(B) 成分の合計に対し白金分として 1 ~ 5000 ppm

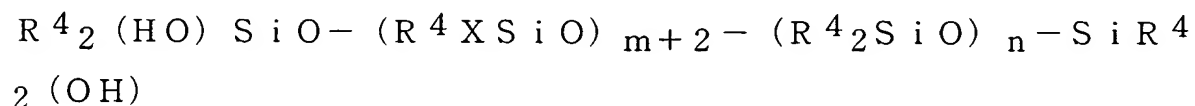
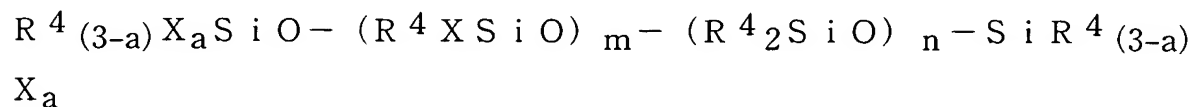
を含有する付加反応型シリコン粘着剤組成物を提供する。また、本発明は、プラスチックフィルム of の少なくとも 1 面に上記のシリコン粘着剤組成物の硬化物層が積層されていることを特徴とする粘着テープを提供する。

## 【0028】

この場合、これらシリコン粘着剤組成物及び粘着テープは、金属特にステンレス鋼のマスキングテープ用として有効に用いられる。

## 【0029】

以下、更に詳述すると、(A) 成分はアルケニル基含有ポリオルガノシロキサンであり、下記式で示されるものであることが好ましい。



(式中、 $R^4$ は脂肪属不飽和結合を有さない1価炭化水素基、 $X$ はアルケニル基含有有機基であり、 $a$ は0～3の整数、好ましくは1、 $m$ は0以上、 $n$ は100以上の数であり、 $a$ と $m$ は同時に0にならない。また、 $m+n$ はこのポリジオルガノシロキサンの25℃における粘度を500 mPa・s以上とする数である。)

### 【0030】

ここで、 $R^4$ としては、炭素数1～10のものが好ましく、例示すると、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基などであり、特にメチル基、フェニル基が好ましい。

### 【0031】

$X$ のアルケニル基含有有機基としては、炭素数2～10のものが好ましく、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基、オクテニル基、アクリロイルプロピル基、アクリロイルメチル基、メタクリロイルプロピル基、シクロヘキセニルエチル基、ビニルオキシプロピル基などであり、特に、工業的にはビニル基が好ましい。

### 【0032】

このポリジオルガノシロキサンの性状はオイル状、生ゴム状であればよい。  
(A')成分の粘度は25℃において、オイル状のものであれば1000 mPa・s以上。特に10、000 mPa・s以上が好ましい。1000 mPa・s以下では硬化性が低下したり、凝集力(保持力)が低下するため不適である。また、生ゴム状のものであれば、30%の濃度となるようにトルエンで溶解したときの粘度が100、000 mPa・s以下が好ましい。100、000 mPa・sを越えると、組成物が高粘度となりすぎて製造時の攪拌が困難になる。さらに、(A')成分は2種以上を併用してもよい。

### 【0033】

(B)成分は $R^1_3SiO_{0.5}$ 単位( $R^3$ は前記)および $SiO_2$ 単位を含有し、 $R^1_3SiO_{0.5}$ 単位/ $SiO_2$ 単位のマール比が0.6～1.7であるポリオルガノシロキサンである。 $R^1_3SiO_{0.5}$ 単位/ $SiO_2$ 単位のマール比が0.6未満では粘着力やタックが低下することがあり、1.7を越えると粘



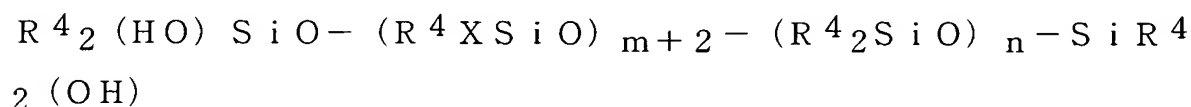
着力や保持力が低下することがある。OH基を含有していてもよく、OH基含有量は4.0重量%以下のものが好ましい。OH基が4.0重量%を超えるものは粘着剤の硬化性が低下する理由により好ましくない。

#### 【0034】

(B)成分は2種以上を併用してもよい。また、本発明の特性を損なわない範囲で $R^1SiO_{1.5}$ 単位、 $R^1_2SiO$ 単位を(B)成分中に含有させることも可能である。

#### 【0035】

(A')成分、(B)成分は単純に混合したものを用いてもよいし、(A')成分に次式のものを含む場合、



(m、nは上記と同じ数を表す。R<sup>4</sup>は上記したと同じ基。)

(A')成分、(B)成分を縮合反応物として使用してもよい。縮合反応を行うには、トルエンなどの溶剤に溶解した(A')、(B)成分の混合物をアルカリ性触媒を用い、室温乃至還流下で反応させればよい。

#### 【0036】

(A')、(B)成分の配合比は20/80~80/20とすればよい。特に30/70~70/30とすることが好ましい。(A')成分のポリジオルガノシロキサン配合比が20/80より低いと粘着力や保持力が低下し、80/20を越えると粘着力やタックが低下する。

#### 【0037】

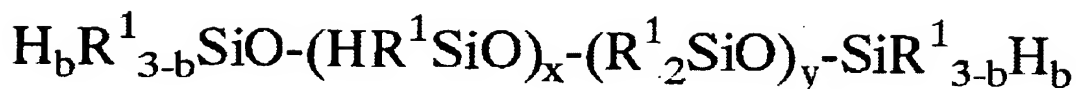
(C)成分はヒンダードアミン化合物であり、前記と同じものである。

#### 【0038】

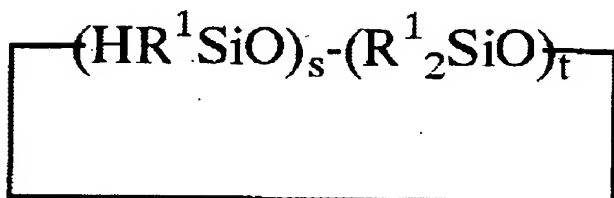
(E)成分は架橋剤で、1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個、好ましくは3個以上有するオルガノヒドロポリシロキサンであり、直鎖状、分岐状、環状のものを使用できる。

(E)成分として、下記式のことを例示することができるが、これらのものには限定されない。

【化 8】



又は



( $\text{R}^1$ は前記の炭化水素であり、 $b$ は0または1、 $x$ 、 $y$ は整数であり、このオルガノヒドロポリシロキサンは25℃における粘度が1～5,000 mPa・sとなる数を示す。また、 $s$ は2以上の整数、 $t$ は0以上の整数で、かつ $s+t \geq 3$ 、好ましくは $8 \geq s+t \geq 3$ の整数を示す。)

【0039】

このオルガノヒドロポリシロキサンの25℃における粘度は、1～5,000 mPa・sであることが好ましく、5～500 mPa・sがさらに好ましい。2種以上の混合物でもよい。

【0040】

(E)成分の使用量は(A')成分中のアルケニル基に対する(C)成分中のSiH基のモル比が0.5～20、特に0.8～15の範囲となるように配合することが好ましい。0.5未満では架橋密度が低くなり、これにともない保持力が低くなることがあり、20を超えると架橋密度が高くなり十分な粘着力及びタックが得られないことがある。また、20を超えると処理液の使用可能時間が短くなる場合がある。

【0041】

(F)成分は制御剤であり、シリコーン粘着剤組成物を調合ないし基材に塗工する際に加熱硬化の以前に処理液が増粘やゲル化をおこさないようにするために

添加するものである。具体例としては、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、1-エチニルシクロヘキサノール、3-メチル-3-トリメチルシロキシ-1-ブチン、3-メチル-3-トリメチルシロキシ-1-ペンチン、3,5-ジメチル-3-トリメチルシロキシ-1-ヘキシン、1-エチニル-1-トリメチルシロキシシクロヘキサン、ビス(2,2-ジメチル-3-ブチノキシ)ジメチルシラン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサンなどが挙げられる。

#### 【0042】

(F)成分の配合量は成分(A')、(B)成分の合計100重量部に対して0~8.0重量部の範囲であればよく、特に0.05~2.0重量部が好ましい。8.0重量部を超えると硬化性が低下することがある。

#### 【0043】

(G)成分は白金系触媒であり、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金酸とアルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン化合物との反応物、塩化白金酸とビニル基含有シロキサンとの反応物などが挙げられる。

#### 【0044】

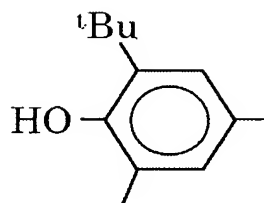
添加量は(A')、(B)成分の合計に対し、白金分として1~5,000ppm、特に5~2,000ppmとすることが好ましい。1ppm未満では硬化性が低下し、架橋密度が低くなり、保持力が低下することがあり、5,000ppmを超えると処理浴の使用可能時間が短くなる場合がある。

#### 【0045】

上記の付加反応硬化型シリコン粘着剤に、更に耐熱性を改善する目的で(H)成分のフェノール系酸化防止剤を添加してもよい。

(H)成分としては、特に分子中に下式の構造を有するものが好ましい。

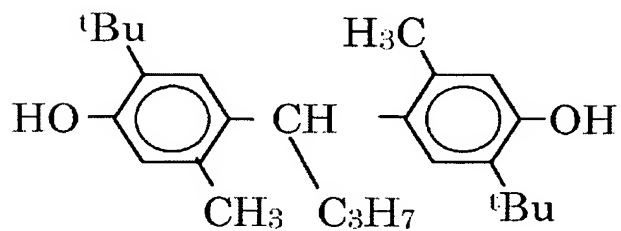
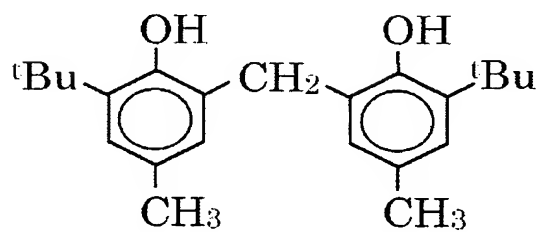
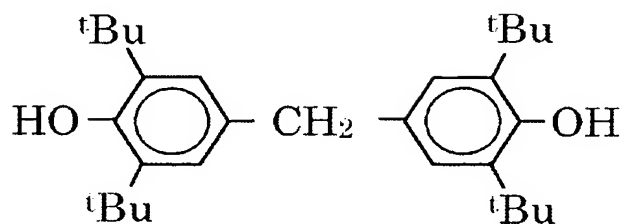
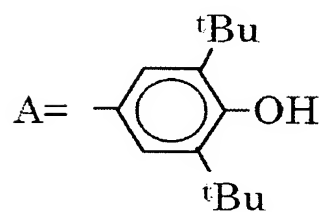
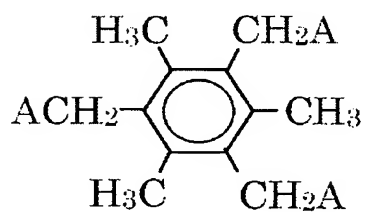
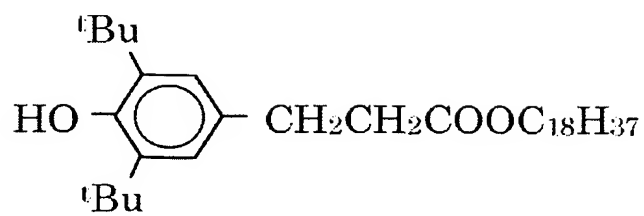
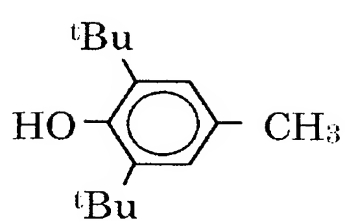
【化 9】



【 0 0 4 6 】

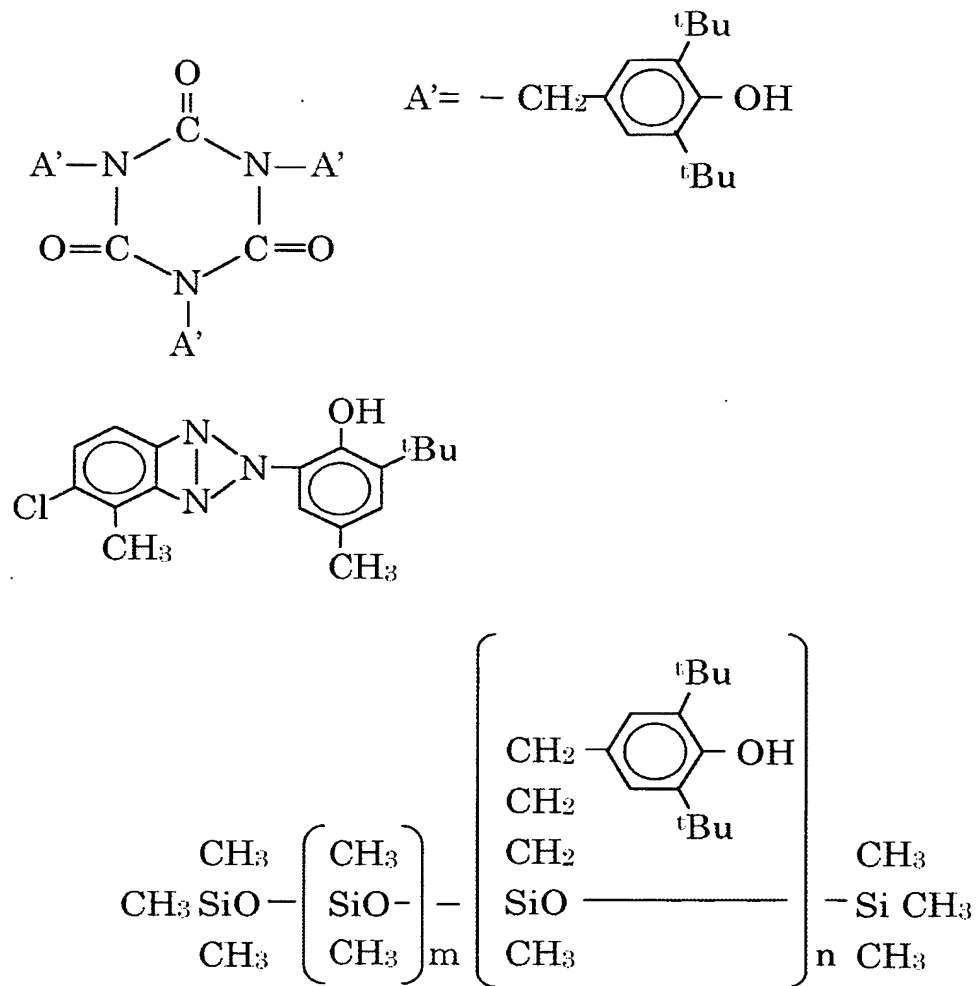
具体的には下記が挙げられる。

【化 10】



【0047】

## 【化 11】



(mは0以上、nは1以上の整数)

## 【0048】

(H) 成分の添加量は (A)、(B) 成分の合計 100 重量部に対して 0.1 ~ 10 重量部、0.1 重量部以下では高温履歴を受けた場合の糊残り防止効果が十分発揮されず、10 重量部以上では保持力が低下することがある。

## 【0049】

本発明のシリコーン粘着剤組成物には、上記各成分以外に任意成分を添加することができる。例えば、ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルジフェニルシロキサンなどの非反応性のポリオルガノシロキサン、さらに、フェノール系、キノン系、アミン系、リン系、ホスファイト系、イオウ系、チオエーテル系などの酸

化防止剤、トリアゾール系、ベンゾフェノン系などの光安定剤、リン酸エステル系、ハロゲン系、リン系、アンチモン系などの難燃剤、カチオン活性剤、アニオン活性剤、非イオン系活性剤などの帯電防止剤、塗工の際の粘度を下げるための溶剤として、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、ヘキサン、オクタン、イソパラフィンなどの脂肪族系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸イソブチルなどのエステル系溶剤、ジイソプロピルエーテル、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶剤、又はこれらの混合溶剤、染料、顔料などが使用される。

#### 【0050】

上記のように配合されたシリコーン粘着剤組成物は、種々の基材に塗工し、所定の条件にて硬化させることにより粘着剤層を得ることができる。

基材としては、ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニルなどのプラスチックフィルム、アルミニウム箔、銅箔などの金属箔、和紙、合成紙、ポリエチレンラミネート紙などの紙、布、ガラス繊維、これらのうちの複数を積層してなる複合基材が挙げられる。

#### 【0051】

これらの基材と粘着層の密着性を向上させるためにプライマー処理、コロナ処理、エッチング処理、プラズマ処理したものを用いてもよい。

#### 【0052】

塗工方法は、公知の塗工方式を用いて塗工すればよく、コンマコーター、リップコーター、ロールコーター、ダイコーター、ナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、キスコーター、グラビアコーター、スクリーン塗工、浸漬塗工、キャスト塗工などが挙げられる。

塗工量としては、硬化したあとの粘着剤層の厚みとして2～200 $\mu$ m、特に3～100 $\mu$ mとすることができる。

#### 【0053】

硬化条件としては、過酸化物硬化型のものは100～200℃で30秒から1

0分、付加反応型のものとしては80から130℃で30秒～3分とすればよいがこの限りではない。

#### 【0054】

上記のように基材に直接塗工して粘着テープを製造してもよいし、剥離コーティングを行った剥離フィルムや剥離紙に塗工し、硬化を行った後、上記の基材に貼り合わせる転写法により粘着テープを製造してもよい。

#### 【0055】

本発明のシリコン粘着剤組成物を用いて製造した粘着テープによりマスキングが可能な被着体としては特に限定されないが、次のものを例示できる。ステンレス、銅、鉄、などの金属、これらの表面がメッキ処理や防錆処理された金属、ガラス、陶磁器、セラミックス、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミド、エポキシ樹脂、ノボラック樹脂などの樹脂、さらにこれらのうちの複数が複合されて構成されたものである。

#### 【0056】

##### 【発明の効果】

本発明により、金属、特にステンレスなどの被着体に貼りつけたりマスキングし、280℃の高温の履歴を受けた場合でも、糊残りを起こさず、きれいに剥離することが可能なシリコン粘着剤組成物および粘着テープを得ることができる。

#### 【0057】

##### 【実施例】

以下、実施例と比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、例中の部は重量部を示したものであり、特性値は下記の試験方法による測定値を示す。また、Meはメチル基、Phはフェニル基、Buはブチル基、Viはビニル基を表す。

#### 【0058】

##### 糊残り性

シリコン粘着剤組成物溶液を、厚み25 $\mu$ m、幅25mmのポリイミドフィルムに硬化後の厚みが40 $\mu$ mとなるようにアプリケーションを用いて塗工した後、



130℃、1分の条件で加熱し硬化させ、粘着テープを作成した。この粘着テープを金属板（研磨したステンレス板）に貼りつけ、重さ2kgのゴム層で被覆されたローラーを1往復させることにより圧着した後、280℃の乾燥機中で放置した。所定時間後に金属板を取り出し、室温まで冷やした後、粘着テープを剥がして、粘着剤層が凝集破壊し金属板の表面に粘着剤が残留するかどうかを観察した。糊残りなく剥離できるものを○、一部糊残りするものを△、ほぼ全面が糊残りするものを×とした。

#### 【0059】

##### 粘着力

糊残り性評価と同様の方法で粘着テープを作成し、この粘着テープをステンレス板に貼りつけ、重さ2kgのゴム層で被覆されたローラーを1往復させることにより圧着した。室温で約20時間放置した後、引っ張り試験機を用いて300mm/分の速度で180°の角度でテープをステンレス板から引き剥がすのに要する力(N/25mm)を測定した。

#### 【0060】

##### 保持力

糊残り性評価と同様の方法で粘着テープを作成した。この粘着テープをステンレス板の下端に粘着面積が25×25mmとなるように貼りつけ、粘着テープの下端に重さ1kgの荷重をかけ、250℃で1時間、垂直に放置した後のずれ距離を読みとり顕微鏡で測定した。

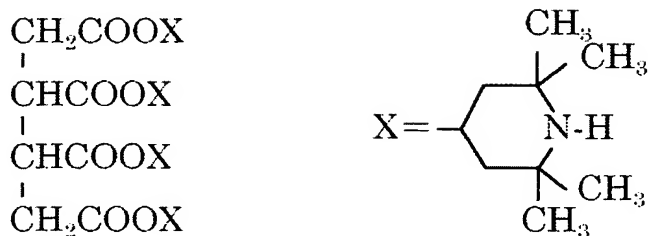
#### 【0061】

##### [実施例1]

30%の濃度となるようにトルエンで溶解したときの粘度が42、000mPa・sであり、6モル%のジフェニルシロキサン単位を有し、分子鎖末端がOH基で封鎖されたフェニル基含有ポリジメチルシロキサン（45部）、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$ 単位、 $\text{SiO}_2$ 単位からなるポリシロキサン（ $\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$ 単位/ $\text{SiO}_2$ 単位=0.80）の60%トルエン溶液（92部）、トルエン（30部）からなる溶液を還流させながら4時間加熱した。放冷したのち次式のヒンダードアミン化合物I（旭電化社製 アデカスタブLA57）（0.2

部)を添加し混合した。

【化 1 2】



【0062】

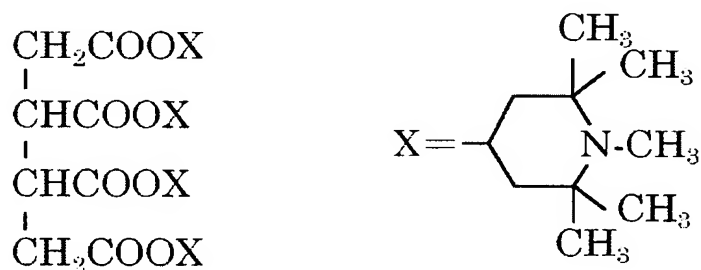
上記の混合物(シロキサン分60%) (100部)に、ベンゾイルパーオキシドの50%シリコーンペースト(2.4部)、トルエン(50部)を混合し、シロキサン分約40%のシリコーン粘着剤組成物溶液を調製した。このシリコーン粘着剤の糊残り性、粘着力、保持力を測定した。結果を表1に示す。

【0063】

実施例 2

実施例1でヒンダードアミン化合物Iのかわりに、下式のヒンダードアミン化合物II(旭電化社製 アデカスタブLA52) (0.2部)を添加したシリコーン粘着剤組成物溶液を調製した。

【化 1 3】



このシリコーン粘着剤の糊残り性、粘着力、保持力を測定した。結果を表1に示す。

【0064】

## 実施例 3

実施例 1 でフェニル基含有ジメチルポリシロキサンのかわりに、30%の濃度となるようにトルエンで溶解したときの粘度が 67、000 mPa・s であり、分子鎖末端がOH基で封鎖されたポリジメチルシロキサン（45部）を用いたシリコーン粘着剤組成物溶液を調製した。

このシリコーン粘着剤の糊残り性、粘着力、保持力を測定した。結果を表 1 に示す。

## 【0065】

## 比較例 1

実施例 1 でヒンダードアミン化合物 I を添加しないシリコーン粘着剤組成物溶液を調製した。

このシリコーン粘着剤の糊残り性、粘着力、保持力を測定した。結果を表 1 に示す。

## 【0066】

## 比較例 2

実施例 1 でヒンダードアミン化合物 I のかわりに、次式のフェノール系酸化防止剤 III（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、IRGANOX 1330）（0.5部）を添加したシリコーン粘着剤組成物溶液を調製した。このシリコーン粘着剤の糊残り性、粘着力、保持力を測定した。結果を表 1 に示す。

## 【化 14】

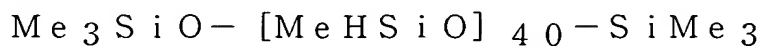


## 【0067】

## 実施例 4

30%の濃度となるようにトルエンで溶解したときの粘度が27000 mPa

・ s であり、0.15 モル%のメチルビニルシロキサン単位および10 モル%のジフェニルシロキサン単位を有し、分子鎖末端がSiMe<sub>2</sub>Vi 基で封鎖されたビニル基およびフェニル基含有ポリジメチルシロキサン (45部)、Me<sub>3</sub>SiO<sub>0.5</sub>単位、SiO<sub>2</sub>単位からなるポリシロキサン (Me<sub>3</sub>SiO<sub>0.5</sub>単位/SiO<sub>2</sub>単位=0.80) の60%トルエン溶液 (92部)、トルエン (30部) からなる溶液に、ヒンダードアミン化合物 I (0.2部)、次式の架橋剤 (0.16部)、エチニルシクロヘキサノール (0.1部) を添加し混合した。



#### 【0068】

上記の混合物 (シロキサン分60%) (100部) にトルエン (50部)、白金触媒CAT-PL-50T (信越化学工業社製) (0.5部) を添加しさらに混合し、シロキサン分約40%のシリコーン粘着剤組成物溶液を調製した。このシリコーン粘着剤の糊残り性、粘着力、保持力を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0069】

##### 比較例 3

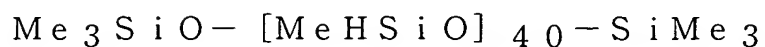
実施例 4 でヒンダードアミン化合物 I のかわりに、前記のフェノール系酸化防止剤III (0.5部) を添加したシリコーン粘着剤組成物溶液を調製した。このシリコーン粘着剤の糊残り性、粘着力、保持力を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0070】

##### 実施例 5

30%の濃度となるようにトルエンで溶解したときの粘度が27,000 mPa・sであり、0.15 モル%のメチルビニルシロキサン単位および10 モル%のジフェニルシロキサン単位を有し、分子鎖末端がSiMe<sub>2</sub>Vi 基で封鎖されたビニル基およびフェニル基含有ポリジメチルシロキサン (45部)、Me<sub>3</sub>SiO<sub>0.5</sub>単位及びSiO<sub>2</sub>単位からなるポリシロキサン (Me<sub>3</sub>SiO<sub>0.5</sub>単位/SiO<sub>2</sub>単位=0.80) の60%トルエン溶液 (92部)、トルエン (30部)、からなる溶液に、ヒンダードアミン化合物 I (0.2部)、フェノール系酸化防止剤III (0.5部)、次式の架橋剤 (0.16部) とエ

チニルシクロヘキサノール (0.1部) を添加し混合した。



【0071】

上記の混合物 (シロキサン分 60%) (100部) にトルエン (50部)、白金触媒 CAT-PL-50T (信越化学工業社製) (0.5部) を添加してさらに混合し、シロキサン分約 40% のシリコーン粘着剤組成物溶液を調製した。このシリコーン粘着剤の糊残り性、粘着力、保持力を測定した結果を表 1 に示す。

【表 1】

	添加剤 (部)	糊残り性 (min)						粘着力 (N/25mm)	保持力 (mm)
		30	60	90	120	150	180		
実施例 1	I (0. 2)	○	○	○	○	○	○	5. 5	0. 5
実施例 2	II (0. 2)	○	○	○	○	○	△	5. 3	0. 6
実施例 3	I (0. 2)	○	○	○	○	△	△	4. 7	0. 5
比較例 1	なし	△	×	×	×	×	×	5. 2	落下
比較例 2	III (0. 5)	○	△	×	×	×	×	5. 2	落下
実施例 4	I (0. 2)	○	○	○	○	△	△	5. 2	0. 06
実施例 5	I (0. 2) III (0. 5)	○	○	○	○	○	○	5. 1	0. 07
比較例 3	III (0. 2)	○	△	×	×	×	×	4. 8	0. 08



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属，特にステンレス鋼などの被着体に貼りつけたりマスキングし，  
300℃の高温の履歴を受けた場合でも、糊残りを起こさず、きれいに剥離する  
ことが可能なシリコーン粘着剤組成物および粘着テープを提供する。

【解決手段】 シリコーン粘着剤組成物が、下記の成分を含有する付加反応硬  
化型シリコーン粘着剤組成物。

(A) 1分子中に2個以上のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン

(B)  $R^1_3SiO_{0.5}$ 単位 ( $R^1$ は炭素数1～10の脂肪族不飽和結合を含有しな  
い1価炭化水素基である。) 及び  $SiO_2$ 単位を含有し、 $R^1_3SiO_{0.5}$ 単位/ $SiO_2$   
単位のモル比が0.6～1.7であるポリオルガノシロキサン

(C)  $SiH$ 基を含有するポリオルガノシロキサン

(D) 制御剤

(E) 白金触媒

(F) カーボンブラック

【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 4 4 9 1 9
受付番号	5 0 2 0 1 7 9 8 2 8 7
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 2 9 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年11月28日

次頁無

出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 8 9 5 5

特願 2 0 0 2 - 3 4 4 9 1 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 0 6 0 ]

1. 変更年月日      1 9 9 0 年    8 月 2 2 日  
  [変更理由]      新規登録  
                    住 所      東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号  
                    氏 名      信越化学工業株式会社
  
2. 変更年月日      2 0 0 3 年    4 月 1 1 日  
  [変更理由]      名称変更  
                    住所変更  
                    住 所      東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号  
                    氏 名      信越化学工業株式会社